



# EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 03281602  
PUBLICATION DATE : 12-12-91

APPLICATION DATE : 30-03-90  
APPLICATION NUMBER : 02081148

APPLICANT : OSAKA CITY;

INVENTOR : NAKAMURA MASAKI;

INT.CL. : C08F 2/24

**TITLE** : POLYMER EMULSION AND POLYMER

**ABSTRACT :** PURPOSE: To obtain an easily coagulable polymer emulsion by emulsion- polymerizing a polymerizable monomer in the presence of a specified surfactant which can be easily decomposed under acidic conditions.

**CONSTITUTION:** A polymer emulsion obtained by emulsion-polymerizing a polymerizable monomer in an aqueous medium in the presence of a surfactant having a 1,3-dioxolane ring in the molecule, a polymerization initiator, a mol.wt. modifier, etc. Because the surfactant used is decomposed under acidic conditions, the pH of the polymerization system needs to be maintained at 4 or above. Therefore, when the emulsion polymerization is performed with a persulfate such as ammonium persulfate or potassium persulfate which is a general polymerization initiator for emulsion polymerization, it is necessary that a definite amount of a pH buffer be added. When the emulsion polymerization is performed in the presence of the so-called redox polymerization initiator, the pH does not change and can be easily controlled, so that this initiator is desirable as the initiator used in this polymerization.

COPYRIGHT: (C)1991,JPO&Japio

◎日本国特許庁(JP) ◎特許出願公開  
◎公開特許公報(A) 平3-281602

◎Int.Cl.<sup>3</sup>  
C 08 F 2/24

識別記号 庁内整理番号  
M B U 7107-4 J

◎公開 平成3年(1991)12月12日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全7頁)

◎発明の名称 ポリマー-エマルジョンおよびポリマー

◎特 願 平2-61148

◎出 願 平2(1990)3月30日

◎発明者 笠井 遼 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社  
内

◎発明者 佐藤 雄穂 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社  
内

◎発明者 武田 捷司 大阪府河内長野市南糞達ヶ丘32-8

◎発明者 山村 伸吾 大阪府堺市原山台1-3-4-408

◎発明者 中村 正樹 大阪府高槻市萬葉台13-5

◎出願人 日本合成ゴム株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号

◎出願人 大阪 市 大阪府大阪市北区中之島1丁目3番20号

◎代理人 弁理士 白井 真隆

### 明細書

#### 1. 発明の名称

ポリマー-エマルジョンおよびポリマー

#### 2. 特許請求の範囲

(1) 1. ラジオキソラン環を分子内に有する界面活性剤の存在下に、乳化重合により製造されたポリマー-エマルジョン。

(2) 1. ラジオキソラン環を分子内に有する界面活性剤の存在下に乳化重合により製造された、金属含有量が0.03t/m以下のポリマー。

#### 3. 発明の詳細な説明

##### (既存上の問題分野)

本発明は、難性で分離する性質を有する特定の構造の界面活性剤を用いて乳化重合することによって得られたポリマー-エマルジョンおよびポリマーに関する。

##### (従来の技術)

エレクトロニクス分野において用いられるポリマーは、できるだけ金属含有量の少ないことが求められている。

これに対し、いわゆる乳化重合法は、混合操作が容易で、かつ適用できるモノマーの範囲が広い重合法であるが、重合のためには比較的多くの界面活性剤を必要とする。

このため、得られるポリマーの水溶を充分に行っても金属含有量が高く、多くの場合エレクトロニクス分野には適さない。

従来、このために金属イオンを含まない界面活性剤として、非イオン系界面活性剤を用いて重合することが試みられているが、多くの場合、重合安定性に問題があった。

また、得られるポリマーの練潤方法および水溶方法の工夫が行われているが、いずれも乳化重合法によるポリマーをエレクトロニクス分野に使用するには、不充分である。

一方、ポリマー-エマルジョンの用途分野の一例において、使用する一定の工程段階までは良好な分離安定性を有し、これに特定の操作を加えると他の不稳定性する能力を有するポリマー-エマルジョンが望まれていた。

## 特願平3-281602(2)

従来、この目的のためにポリマーをアルジンにカルシウム、マグネシウム、アルミニウムなどの多価金属イオン塩を加えることが知られているが、これらの添加物は、降られるラテックス製品の物理性を低下させるという問題があった。

(発明が解決しようとする課題)

本発明は、前記従来の技術的課題を背景になされたもので、酸性で容器に分解する特記の界面活性剤を用いて乳化縮合することにより容易に製造可能なポリマーをアルジン、および含蓄含有量が少ないポリマーを得ることを目的とする。

(課題を解決するための手段)

本発明は、1,3-ジオキソラン環を分子内に有する界面活性剤の存在下に、乳化縮合により製造されたポリマーをアルジン、および含蓄含有量が少ないポリマーを得ることを目的とする。

本発明のポリマーをアルジンは、水性媒体中で1,3-ジオキソラン環を分子内に有する界面活性剤、縮合開始剤、分子調節剤などを用いて縮合モノマーを乳化縮合することによって得られる。

タデシル基、ペニタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、イコシル基などが、またアルケニル基としては、ヘキサデセニル基、オクタデセニル基、オクタデカジニル基、オクタデカトリエニル基などが挙げられる。

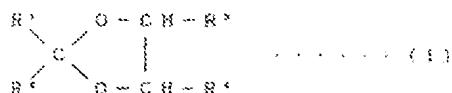
このR<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>は、好ましくは水素原子または炭素数1～10のアルキル基もしくはアルケニル基である。

また、前記一般式(1)において、R<sup>5</sup>～R<sup>8</sup>中の炭素数1～10のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノエチル基、デシル基を、またアルキルエーテル基としては、プロピルオキシメチル基、ブチルオキシメチル基などが挙げられる。

このR<sup>5</sup>～R<sup>8</sup>中のアルキル基またはアルキルエーテル基の炭素数は、好ましくは1～8、さらに好ましくは3～6である。

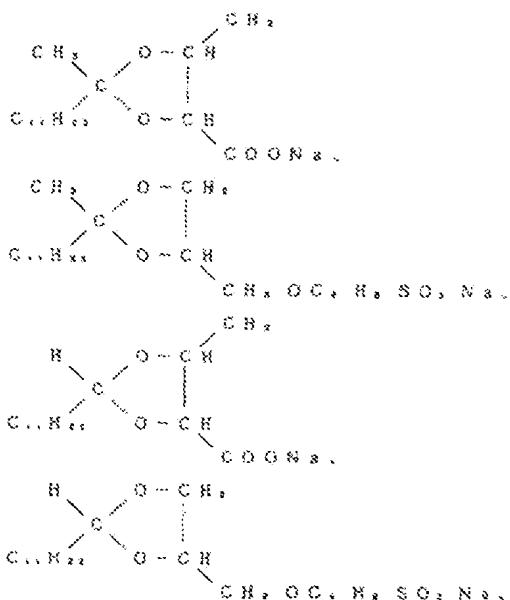
この界面活性剤の具体例としては、

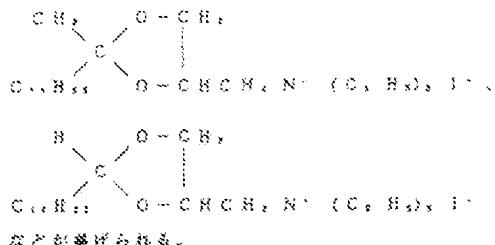
本発明に使用される界面活性剤は、分子内に1,3-ジオキソラン環を有するもので、その構造式は下記一般式(1)で表される。



(式中、R<sup>1</sup>およびR<sup>4</sup>は同一または異なり、水素原子または炭素数1～20のアルキル基もしくはアルケニル基（ただし、R<sup>1</sup>およびR<sup>4</sup>ともに水素原子であることはない）、R<sup>2</sup>およびR<sup>5</sup>は水素原子、またはスルホン酸基、硫酸エチル基、カルボン酸基、第四級アミノニカム基、アミノカルボン酸基、アミノスルホン酸基のいずれかを有する炭素数1～10のアルキル基またはアルキルエーテル基を示す。）

前記一般式(1)において、R<sup>3</sup>～R<sup>8</sup>の炭素数1～20のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノエチル基、デシル基を、またアルキルエーテル基としては、ブチルオキシメチル基、ブチルオキシメチル基などが挙げられる。





また、これらの界面活性剤の製造方法としては、次のようないものが挙げられる。

すなわち、アルミニド類またはケトン類と、3-エポキシ酸類ニチルやエピクロルヒドリン、エピプロモヒドリンなどのエポキシ化合物、あるいはグリセリンなどを、酸触媒の存在下に反応させることによって、長鎖アルキル基を有する1、3-オキソランズニチル、1-カゼオメチル、3-ジオキソラン、オービドロキシメチル等、3-ジオキソランを導く、これらをケン化、聚る繊維アンモニウム化。あるいはスルホン化することによって目的的界面活性剤を製造することができる。

また、還元剤の具体例としては、食塩ゼリコン  
酸ナトリウム、ナトリウムホルムアルデヒドスル  
ホキシド、硫酸銅、アスコルビン酸ナトリウ  
ムなどが挙げられる。

本発明に使用される高分子ノマーとしては、乳化重合可能であれば特に制限はないが、例えばステレン、酢酸ルトルエン、ジビニルベンゼンなどの芳香族ビニル化合物；アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのシアン化ビニル化合物；メチルアクリレート、エチルアクリレート、カーボンテルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレートなどのアクリル酸エステル類；メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、カーボンテルメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレートなどのメタクリル酸エステル類；醇酸ビニルなどの有機ビニル類；ビニルメチルエーテル、ビニルフェニルエーテルなどのビニルエーテル類；ブタジエン、イソブレン、1-タクロルエーテル、3-ブタジエンなどの脂肪族共役ジエン化合物；塩化ビニル、

本発明のポリマー-エマルジョンは、新規界面活性剤を用いて通常の乳化集合の操作を行うことによって得られる。

しかしながら、本発明に使用される界面活性剤は、酸性で分解するため混合系の pH を 4 以上に保つ必要がある。このため、一般的な乳化混合の混合開始剤である過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウムなどの過酸化剤で乳化混合を行なう場合には、一定量の pH 調節剤を添加しておかなければならぬ。

ここで、いわゆるレドックス系酸合開始剤を用いて乳化重合を行う場合には、 $\eta_{sp}$  の変化がなく、 $\eta_{sp}$  のコントロールが容易なので、本発明の重合開始剤として好適なものである。

このレドックス系複合調剤剤とは、有機あるいは無機の酸化剤と有機あるいは無機の還元剤の組み合せであるものである。

前記酸化剤の異体例としては、クチンハイドロペーパーキサイド、ジイリアヌビルベンゼンゼンハイドロペーパーオキサイド、パラマンタソハイドロペーパーキサイド、過酸化水素などが挙げられる。

塩化ビニリデン、臭化ビニリデン、臭化ビニルなどのハロゲン化不飽和化合物；アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、ツマル酸、イタコ酸などのモノもしくはジカルボン酸またはジカルボン酸の無水物などが挙げられる。

このほか、アクリル酸グリシンジル、メタクリル酸グリシンジルなどのエポキシ化合物；ジメチルアミノエカルアクリレートなどのアミノ化合物；ナトリウムスチレンスルホン酸などのスルホキン酸化合物などを必要に応じて複数まとめて用いる。

分子量調節剤としては、例えばクロロカルム、プロモホルム、四溴化炭素、溴臭化銅葉などのハロゲン化水素；カーヘキシルメルカバタン、カーオクチルメルカバタン、ミオクチルメルカバタン、カーハデカルメルカバタン、ミードデシルメルカバタン、カーステアリルメルカバタンなどのメルカバタン類；ジメチルキサントゲンジカルファイト、フィソアロビルキサントゲンジカルファイトなどのキサントゲン類など。通常の乳化重合で使用可能なものを全てを使用することができる。

る。

本発明のポリマー・エマルジョンを乳化重合により製造する際の、3-ジオキソラン環を分子内に有する界面活性剤の使用量は特に制限はないが、本発明の実質的な効果を得るために、重合モノマー100重量部に対して、0.05~1.0重量部、好ましくは0.1~0.5重量部程度である。

なお、本発明に適用される乳化重合は、前記特定の界面活性剤のほかに、通常のアニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤あるいはノニオン系界面活性剤などを併用することも可能である。

乳化重合は、例えば重合モノマーの一括仕込みで行われる。しかし、重合モノマーの一括を重合したのち、次いでその残液を重合進行に従って断続的にもしくは連続的に添加する方法でもよい。

また、重合モノマーの全量を重合の始めより連続的に添加する方法を採ることもできる。

重合濃度は、通常、3~9.5%で、重合時間は、通常、1~4.0時間である。

本発明において得られるポリマー・エマルジョン

は、充分に安定な分散体として得られる。

このポリマー・エマルジョンに着色顔または無機顔を用いて1日を下さると、短時間でジオキソラン化合物が水溶性のグリコールおよびカルボル化合物に開裂し、エマルジョンは水とポリマーに分離する。

このように、本発明のポリマー・エマルジョンは、容易に図みの時点でコロイド状態を破壊することができるポリマー・エマルジョンとして有用である。

また、コロイド状態を破壊して得られるポリマーは、界面活性剤から由来する成分を容易に水洗することにより除法でき、特に金属イオン成分の除去の効果が大きい。

このため、本発明で得られるポリマーは、乳化重合によって得られるものでありながら、金属含有量が2.00%以下、好ましくは1.00%以下、さらに好ましくは0.50%以下と少ないため、特にエレクトロニクス分野に有用に用いることができる。

なお、ここで金属含有量とは、試料を灰化した

部分の原子吸光分析による金属分析値の統計をいう。通常の試料では、実質的にナトリウムおよびカリウムの分析値で代用できる。

#### (実施例)

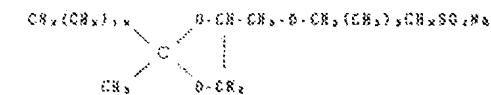
以下、実施例を挙げて本発明のさらには具体的に説明する。

なお、実施例中の数および割合は、特に断らない限り重量基準である。

#### 実施例1~5、比較例1~3

##### 界面活性剤合成法

界面活性剤A~Cを、次のようにして合成した。  
界面活性剤A:



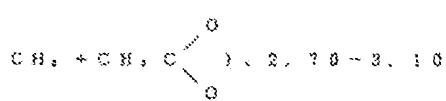
2-トリアゼカノン1.00、0.8g、グリセリン  
6.0、0.8g、パラトルエンスルホン酸1.0gに  
ベンゼン200mLを加え、還流下24時間、脱水  
縮合反応を行ったのち、5%炭酸カリウム水溶液  
5.0mLと水50mLで洗浄し、減圧蒸留(140°C

/0.3mmHg)することにより、2-メチル-  
2-トリアゼカノン-4-ヒドロキシメチル-1、3-  
ジオキソラン1.8、2gを得た。

この2-ヒドロキシメチル-1、3-ジオキソラン化合物に、水酸化ナトリウム1.8、0.8gとベ  
ンゼン200mLを加え、50°Cに加熱した。

そこに、1、4-アブタニカルトン6.4、0.8gを  
滴下し、滴下終了後、反応温度を70°Cに保持し  
て時々反応を観察した。反応終了後、5.0mLに濃  
度を下げ、エタノール500mLを加え、析出を  
ろ過して除去し、濃度をさらに下げて結晶化させ  
た。これを、エタノール中で再結晶化することに  
より、純製物として1.62、0.8gのスルホン酸ナ  
トリウム塩型1、3-ジオキソラン化合物を得た。

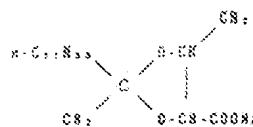
この化合物の<sup>1</sup>H-NMR(D<sub>6</sub>, O, δ)の分  
析の結果は、0.88(s, 3H, CH<sub>3</sub>)、3~  
8Hz)、1.00~2.00(m, 2H, 2T),



特開平3-281602 (5)

(m, 2 H,  $\text{CH}_2\text{SO}_3^-$ ) , 3, 4.0 ~ 4, 5.8 (s, 7 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_2\text{OCH}_2$ ) であった。

界面活性剤B :



2-トリデカノン 1.9, 8 g, 三フッ化キウムエーテル溶液 1, 5 g を 3.0 毫の四塩化炭素に溶解し、これに 2, 3-エボキシ酸メチル 1.3, 0.8 g を 3.0 分かけて滴下した。

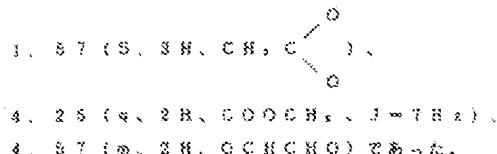
さらに、5.0 ℃で 4 時間攪拌したのち、水 4.0 mL およびジエチルエーテル 1.50 mL を加えて生成物をエーテル層に抽出し、これを減圧蒸留

(160 ℃ / 4 mmHg) することにより、精製された 2-メチル-2-ウニデンシル-3-エトキシカルボニル-1-メチル-1, 3-ジオキソラン 8, 8 g を得た。これに、ほぼ定量の水酸化ナトリウムを加え、エタルアルコール中で 4 時間攪拌

してケン化した。ケン化は、ほぼ定量的に行われたが、反応後にジエチルエーテルを加え、未反応エステルを除去し、目的のカルボン酸ナトリウム塩 1, 3-ジオキソラン誘導体を得た。

元素分析の結果、炭素原子 = 6.9, 7.6 %、水素原子 = (1, 0.3 %) であり、 $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}$  としての計算値である炭素原子 = 6.9, 4.7 %、水素原子 = 1.1, 0.5 % とはほぼ一致した。

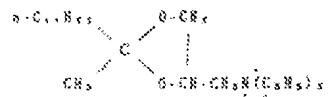
また、この誘導体の  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{D}_6\text{O}, \delta$ ) の分析の結果は、0, 8.0 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 1 ~ 6 Hz), 1, 1.0 ~ 1, 7.0 (m, 2.6 H,  $\text{CH}_2 + \text{COOCCH}_2 + \text{CH}_2\text{C}-\text{COO}$ )、



1, 8.7 (s, 3 H,  $\text{CH}_3\text{C}$ ), 0

4, 2.5 (q, 2 H,  $\text{COOCH}_2$ ,  $J = 7$  Hz), 4, 8.7 (m, 2 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ) であった。

界面活性剤C :



2-トリデカノン 1.9, 8 g, 三フッ化キウムエーテル溶液 1, 5 g を 3.0 毫の四塩化炭素に溶解し、これにエビプロセヒドリン 1.6, 4 g を溶液が沈殿を形成しないように滴下し、さらに 5.0 ℃で 6 時間攪拌した。

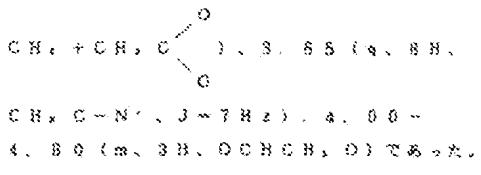
反応混合物に水に 4.0 mL およびジエチルエーテル 1.50 mL を加えて生成物をエーテル層に抽出し、これを減圧蒸留 (160 ℃ / 3 mmHg) することにより、精製された 2-メチル-2-ウニデンシル-3-エトキシカルボニルメチル-1, 3-ジオキソラン 2.3, 7 g (収率 = 84 %) を得た。

この 2-メチル-2-ウニデンシル-3-エトキシカルボニル-1, 3-ジオキソラン 8, 8 g とジエチルアミン 3, 3 g をベンゼンに溶解し、封管中、140 ℃で 1.2 時間反応させ、さらに減圧蒸留 (160 ℃ / 4 mmHg) することにより、5, 3 g の 4-ジエチルアミノメチル誘導体を得た。

さらに、沃化メチルを加え、封管中、8.0 ℃で 1.2 時間反応させて目的の置換アンモニウム塩を得た、3-ジオキソラン誘導体が得られた。

元素分析の結果、炭素原子 = 5.4, 5.7 %、水素原子 = 9, 6.2 %、チッソ原子 = 2, 8.0 % であり、 $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}$  としての計算値である炭素原子 = 5.4, 6.5 %、水素原子 = 9, 5.3 %、チッソ原子 = 2, 9.5 % とはほぼ一致した。

また、この誘導体の  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) の分析の結果は、0, 8.8 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 2 ~ 6 Hz), 1, 1.0 ~ 1, 8.5 (m, 3.2 H,  $\text{CH}_2\text{C}-\text{NH}_2$ )、



1, 8.9 (s, 3 H,  $\text{CH}_3\text{C}$ ), 0

4, 2.5 (q, 2 H,  $\text{COOCH}_2$ ,  $J = 7$  Hz), 4, 9.0 (m, 2 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ) であった。

乳化剤

容量 10 L の攪拌槽付多オートクレーブに、第 1 項の組成の混合液方で仕込み、第 1 項の濃度で

乳化液を行った。

混合途中でサンプリングを行い、混合転化率が 8.0% の時点では混合禁止剤として、N-アセチル-L-ドロキシルアミンを加えて混合を停止させた。結果を第 1 表にあわせて示す。

実験例 1 ～ 5 は、ともに混合安定性は良好であり、得られたポリマーはマルジョンのコロイド安定性も優良であった。

これらのポリマーはマルジョンは、1% 鋼酸を添加して系の pH を 1.5 に下げたところ、速ちにマルジョンが破壊され、ポリマーが析出した。

これらのポリマーをそれぞれ充分に水洗して、1.0 g を × 5 時間の乾燥を行い、乾燥ポリマーを得た。この乾燥ポリマーを、ルツボ中、5.8 g の電気炉で灰化したときの灰分量(%) およびこの灰分を電子吸光分析したときのナトリウム、カリウム金属成分のポリマー試料中における含有量を第 1 表に示す。なお、第 1 表中において混合速度は、混合転化率が 8.0% になるまでの時間で表した。

第 1 表

	実験例 1	実験例 2	実験例 3	実験例 4	実験例 5	比較例 1	比較例 2	比較例 3
多価酸								
フタル酸	65	85	65	85	65	65	65	65
アクリロニトリル	35	35	35	35	35	35	35	35
界面活性剤 A	2	2	-	-	2	-	-	-
界面活性剤 B	-	-	2	-	-	-	-	-
界面活性剤 C	-	-	-	2	-	-	-	-
ジメチルベンゼンスルホン酸ナトリウム	-	-	-	-	-	2	2	-
ポリエタレンオキサイドノニルフェニルエーテル	-	2	-	-	-	-	-	-
オレイン酸カリウム	-	-	-	-	-	-	-	2
硫酸第一鉄	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	-	0.02
ナトリウムカルボアルデヒドスルホキシド	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	-	0.01
バラクンクンヒドロペルオキシド	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	-	0.04
過酸化アンモニウム	-	-	-	-	-	-	1	-
殺虫剤	200	200	200	200	200	200	200	200
混合速度	10	10	10	10	10	10	10	10
混合後の pH	7	7	7	7	7	7	7	7
混合速度(時間)	4	3	4	4	5	4	4	5
混合安定性	○	○	○	○	○	○	○	△
ポリマー灰分	0.05	0.03	0.04	0.02	0.05	0.3	0.5	0.3
ナトリウム(PPM)	13	13	15	11	14	250	570	120
カリウム(PPM)	3	2	3	5	7	130	460	316

特開平3-281602 (ア)

(発明の効果)

本発明のポリマー塗装材は、従来の乳化聚合によるよりも極性で短時間にコロイド触媒ができるという特徴を有する。このため、インク用塗料のように、良好な流動性で施工を行ったのち、数々回の条件にしてコロイドを触媒することにより、水分を分離させて速い乾燥を行いうシステムなどに用いられる機能性ポリマー塗装材として使用することができる。

また、本発明で得られるポリマーは、極性でコロイドを触媒することによって、3-ジオキサンランダムが開裂し、容易に水流により除去されるため、従来の乳化聚合では得られない低金属含有量のポリマーが得られる。このため、本発明のポリマーは、エレクトロニクス分野での接着剤、充填剤、シーリング剤、コーティング材、絶縁材、ブレンディング改質材、接着材などに用いることができる。

特許出願人 日本合成ゴム株式会社

同 大阪市

代理人 弁理士 田井義義

...  
...  
...

✓  
✓  
✓